

金属离子Bi³⁺掺杂Lu_{1-x}O₃: x%Ho³⁺荧光粉的发光性能

赵海琴 王林香 庾娟 叶颖

Luminescence properties of Bi³⁺ doped Lu_{1-x}O₃: x%Ho³⁺ metal ion phosphors

ZHAO Hai-qin, WANG Lin-xiang, TUO Juan, YE Ying

引用本文:

赵海琴, 王林香, 庾娟, 叶颖. 金属离子Bi³⁺掺杂Lu_{1-x}O₃: x%Ho³⁺荧光粉的发光性能[J]. 中国光学, 2021, 14(3): 528–535. doi: 10.37188/CO.2019–0222

ZHAO Hai-qin, WANG Lin-xiang, TUO Juan, YE Ying. Luminescence properties of Bi³⁺ doped Lu_{1-x}O₃: x%Ho³⁺ metal ion phosphors[J]. *Chinese Optics*, 2021, 14(3): 528–535. doi: 10.37188/CO.2019–0222

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.37188/CO.2019–0222>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

Li⁺, Zn²⁺, Mg²⁺掺杂Lu₂O₃:Er³⁺荧光粉的制备及发光特性

Preparation and luminescence properties of Li⁺, Zn²⁺, Mg²⁺ doped Lu₂O₃: Er³⁺ phosphors

中国光学. 2019, 12(1): 112 <https://doi.org/10.3788/CO.20191201.0112>

Li⁺、Na⁺共掺(Y_xGd_yLu_{1-x-y})₂O₃:0.5%Pr³⁺荧光粉的制备及发光特性研究

Preparation and luminescence properties of Li⁺, Na⁺ co-doped (Y_xGd_yLu_{1-x-y})₂O₃: 0.5%Pr³⁺ phosphors

中国光学. 2019, 12(6): 1279 <https://doi.org/10.3788/CO.20191206.1279>

半主动激光制导能量传输与模拟技术

Semi-active laser-guided energy transmission and simulation technology

中国光学. 2019, 12(2): 256 <https://doi.org/10.3788/CO.20191202.0256>

高灵敏度下转换光学测温材料:NaGd(WO₄)₂:Yb³⁺/Er³⁺

Highly sensitive down-conversion optical temperature-measurement material: NaGd(WO₄)₂: Yb³⁺/Er³⁺

中国光学. 2019, 12(3): 596 <https://doi.org/10.3788/CO.20191203.0596>

Na₅[B₂P₃O₁₃]晶体的紫外-远红外光谱分析

Analysis of ultraviolet-far-infrared spectra of Na₅[B₂P₃O₁₃] crystal

中国光学. 2019, 12(5): 1118 <https://doi.org/10.3788/CO.20191205.1118>

锰离子掺杂纯无机钙钛矿纳米晶及应用

Mn²⁺-doped CsPbX₃ (X=Cl, Br and I) perovskite nanocrystals and their applications

中国光学. 2019, 12(5): 933 <https://doi.org/10.3788/CO.20191205.0933>

文章编号 2095-1531(2021)03-0528-08

金属离子 Bi^{3+} 掺杂 $\text{Lu}_{1-x}\text{O}_3: x\%\text{Ho}^{3+}$ 荧光粉的发光性能

赵海琴^{1,2,3}, 王林香^{1,2,3*}, 度娟^{1,2,3}, 叶颖^{1,2,3}

- (1. 新疆师范大学物理与电子工程学院, 新疆乌鲁木齐 830054;
2. 新疆师范大学矿物发光及其微结构重点实验室, 新疆乌鲁木齐 830054;
3. 新疆师范大学新型光源与微纳米光学实验室, 新疆乌鲁木齐 830054)

摘要:采用高温固相法制备了金属离子 Bi^{3+} 掺杂 $\text{Lu}_{1-x}\text{O}_3: x\%\text{Ho}^{3+}$ 系列荧光粉, 研究了不同浓度 Bi^{3+} 掺杂 $\text{Lu}_{1-x}\text{O}_3: x\%\text{Ho}^{3+}$ 荧光粉的晶体结构、 Lu_2O_3 基质中 $\text{Bi}^{3+} \rightarrow \text{Ho}^{3+}$ 的能量传递规律及合成粉体的发光性质。X 射线衍射结果表明 Bi^{3+} 、 Ho^{3+} 掺杂对 Lu_2O_3 的立方相结构没有影响。在 322 nm 激发波长下发射出位于 551 nm 处 Ho^{3+} 的 $^5\text{S}_2 \rightarrow ^5\text{I}_8$ 跃迁; 在 551 nm 监测下, 合成的 Ho^{3+} 、 Bi^{3+} 共掺杂 Lu_2O_3 荧光粉出现 Bi^{3+} 的 322 nm 特征激发峰以及 Ho^{3+} 的 448 nm 处的 $^3\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{F}_1$ 跃迁。当 Bi^{3+} 掺杂浓度为 1.5% 时, Bi^{3+} 对 Ho^{3+} 的能量传递最有效, 比单掺 Ho^{3+} 样品发射强度提高了 34.8 倍。 $\text{Lu}_{0.985-y}\text{O}_3: 1.5\%\text{Ho}^{3+}, y\%\text{Bi}^{3+}$ ($y=1, 1.5, 2$) 样品, 随着 Bi^{3+} 掺杂浓度增加, 用 980 nm 激发比 322 nm 激发在 551 nm 处获得的光强分别提高了 13.3 倍、16.8 倍、14.2 倍。通过计算得到 Bi^{3+} 和 Ho^{3+} 之间的能量传递临界距离为 2.979 nm, 且 Bi^{3+} 与 Ho^{3+} 之间的能量传递是通过偶极-四极相互作用实现的。

关键词: 荧光粉; 发光性能; 能量传递; 多极相互作用

中图分类号: O482.31

文献标志码: A

doi: 10.37188/CO.2019-0222

Luminescence properties of Bi^{3+} doped $\text{Lu}_{1-x}\text{O}_3: x\%\text{Ho}^{3+}$ metal ion phosphors

ZHAO Hai-qin^{1,2,3}, WANG Lin-xiang^{1,2,3*}, TUO Juan^{1,2,3}, YE Ying^{1,2,3}

- (1. College of Physics and Electronic Engineering, Xinjiang Normal University, Urumqi 830054, China;
2. Key Laboratory of Mineral Luminescence and Microstructures,
Xinjiang Normal University, Urumqi 830054, China;
3. Laboratory of Novel Light Sources and Micro/Nano-Optics,
Xinjiang Normal University, Urumqi 830054, China)
* Corresponding author, E-mail: wanglinxiang23@126.com

Abstract: Bi^{3+} doped $\text{Lu}_{1-x}\text{O}_3: x\%\text{Ho}^{3+}$ metal ion phosphors were prepared using the high-temperature solid-phase method. The crystal structures of Bi^{3+} doped $\text{Lu}_{1-x}\text{O}_3: x\%\text{Ho}^{3+}$ phosphors, the $\text{Bi}^{3+} \rightarrow \text{Ho}^{3+}$ energy transfer rule in Lu_2O_3 matrix and the luminescent properties of synthetic powders with different doping concentrations were investigated. X-ray diffraction results showed that Bi^{3+} and Ho^{3+} doping had no effect on the cubic

收稿日期: 2019-11-26; 修订日期: 2020-01-21

基金项目: 新疆维吾尔自治区自然科学基金 (No. 2017D01A60); 新疆维吾尔自治区高校科研计划 (No. XJEDU2018Y032)
Supported by Natural Science Foundation of Xinjiang (No. 2017D01A60); Scientific Research Plan of Colleges and University in Xinjiang (No. XJEDU2018Y032)

phase structure of Lu_2O_3 . Lu_2O_3 : Ho^{3+} , Bi^{3+} phosphor emitted $^5\text{S}_2 \rightarrow ^5\text{I}_8$ transition of Ho^{3+} at 551 nm under an excitation wavelength of 322 nm, and exhibited $^1\text{S}_0 \rightarrow ^3\text{P}_1$ characteristic transition of Bi^{3+} at 322 nm and $^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{F}_1$ transition of Ho^{3+} at 448 nm under an emission wavelength of 551 nm. When the doping concentration of Bi^{3+} was 1.5%, the effect was most effective for the energy transfer of Ho^{3+} , which increased by a factor of 34.8 compared to that of the single-doped Ho^{3+} sample. For $\text{Lu}_{0.985-y}\text{O}_3$: 1.5% Ho^{3+} , $y\%\text{Bi}^{3+}$ ($y=1, 1.5, 2$), with the increase of Bi^{3+} ions concentration, the luminescence intensity at 551 nm under 980-nm excitation increased by a factor of 13.3, 16.8 and 14.2, respectively, compared to that of under 322-nm excitation. The energy transfer critical distance between Bi^{3+} and Ho^{3+} was calculated to be 2.979 nm, and the energy transfer between Bi^{3+} and Ho^{3+} was achieved by dipole-quadrupole interaction.

Key words: phosphor; luminescence propertie; energy transfer; multipolar interaction

1 引言

稀土 Ho^{3+} 离子因具有特殊的阶梯状能级结构、激发能级丰富并具有不同的激光作用机制、且亚稳态能级寿命较长等优点, 被作为激活剂掺入基质材料, 从而得到了广泛应用, 该方向也是目前激光材料领域中的研究热点之一^[1]。在合适的基质中掺入 Ho^{3+} 离子, 可以制成输出功率很高的激光介质, 用于光学数据存储系统、传感器、医学诊断、三维(3D)显示系统, 并作为光学放大器用于光通信窗口, 以满足互联网日益增长的需求^[2-4]。相比其他基质材料, 氧化物的合成对环境条件要求低, 其化学稳定性、热稳定性及力学稳定性优良, 因此选择声子能量相对较低、透光范围宽且容易实现稀土离子掺杂的氧化镓^[5]作为基质材料掺杂 Ho^{3+} 离子, 使其实现更长的绿色和红色激发能级寿命和更好的增益性能。

据报道通过共掺杂 Bi^{3+} 可以提高发光材料中 Re^{3+} 的发光强度^[6]。这归因于基质材料中 Re^{3+} 和 Bi^{3+} 离子之间的能量传递。由于 Bi^{3+} 是具有 s^2 电子组态的离子, 在电偶极跃迁中, $s^2 \rightarrow sp$ 跃迁属于宇称选率允许的跃迁, 所以具有 s^2 电子组态的离子在紫外光区有很强的吸收带^[7], 因此 Bi^{3+} 离子可以在材料中充当敏化剂, 而 Re^{3+} 离子充当激活剂。近年来, 许多研究者对 Ho^{3+} 、 Bi^{3+} 共掺杂基质材料的发光性质进行了研究, 如: T. K. Visweswara Rao^[8] 采用多元醇法制备了 Bi^{3+} 掺杂 LaAlO_3 : Ho^{3+} 荧光粉, 研究了其在紫外光激发下的光致发光性能, 在 272 nm 的激发下, Ho^{3+} 的发光强度明显增强, 是由于 Bi^{3+} 向 Ho^{3+} 进行了有效能量传递, 且能量传递

效率最高达到了 69%。Xu J P^[9] 报道了 LaNbTiO_6 : Ho^{3+} 、 Bi^{3+} 共掺杂样品中 Ho^{3+} 的激发与 Bi^{3+} 的发射有很大的重叠, 当 Bi^{3+} 掺入后, 545 nm 处的 Ho^{3+} 的特征发射强度急剧增加了 1.8 倍, 表明 Bi^{3+} 可以吸收能量并有效地转移给 Ho^{3+} , 增加 Ho^{3+} 的 f-f 跃迁, 在 Y_2O_3 中也有相似的结果。在 327 nm 或 370 nm 激发下, 在 Y_2O_3 中掺杂摩尔分数为 0.75% 的 Bi^{3+} 和摩尔分数为 1% 的 Ho^{3+} 后, 其发射光谱既有 Bi^{3+} 的发射峰, 也有 Ho^{3+} 的发射峰, 且 LaNbTiO_6 : 4% Ho^{3+} , 2% Bi^{3+} 和 Y_2O_3 : 0.75% Bi^{3+} , 0.5% Ho^{3+} 的量子效率分别为 16% 和 31%。Zeng L W^[10] 研究了 GdVO_4 : Ho^{3+} 荧光粉中掺入 Bi^{3+} 后对发光强度和荧光寿命的影响, 以及具体的能量传递过程。在 GdVO_4 基质中, Bi^{3+} 和 Ho^{3+} 之间的能量传递效率高达 88.35%。Suresh B^[4] 研究了在摩尔分数为 1.0% 的 Ho_2O_3 掺杂 PbO-SiO_2 玻璃基础上共掺杂不同浓度的 Bi_2O_3 (摩尔分数从 0 至 9.0%) 样品的光学吸收光谱、光致发光光谱、光致发光衰减、红外发射谱和拉曼光谱。结果表明, 不含 Bi_2O_3 的玻璃的发射光谱出现了 Ho^{3+} 离子的绿色、红色以及近红外发射, 当掺入摩尔分数为 5.0% 的 Bi_2O_3 时, 绿色发射强度增强了接近 3 倍。本课题组^[11] 利用高温固相法制备了系列 Li^+ 、 Bi^{3+} 掺杂 Lu_2O_3 : Ho^{3+} 荧光粉体, 发现 16% Li^+ 掺杂、1.5% Bi^{3+} 掺杂以及 2% Li^+ /1.5% Bi^{3+} 共掺的样品发光强度分别提高了 3.0、128.9、1.4 倍。然而关于 Lu_2O_3 基质中 $\text{Bi}^{3+} \rightarrow \text{Ho}^{3+}$ 能量传递规律及 $\text{Bi}^{3+} \rightarrow \text{Ho}^{3+}$ 间的相互作用研究较少, 本文合成了不同浓度 Bi^{3+} 掺杂 Lu_2O_3 : Ho^{3+} 荧光粉, 并分析了 Bi^{3+} 掺杂对合成粉体微结构及发光性质的影响, Bi^{3+} 和 Ho^{3+} 之间的能量传递规律以及离子间相互作用情况。

2 实验

2.1 荧光粉的制备

前期实验中, 2% Ho^{3+} 掺杂、1100 °C 煅烧 2 h 获得的 $\text{Lu}_{98.5\%}\text{O}_3:2\%\text{Ho}^{3+}$ 荧光粉发光最强。本实验以 $\text{Lu}_{98.5\%}\text{O}_3:1.5\%\text{Ho}^{3+}$ 为基础, 按表 1 中的摩尔分数进行掺杂, 用 AL104 电子天平称取 Lu_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Bi_2O_3 试剂, 将混合物用玛瑙研钵研磨 30 min 后, 装入石英坩埚, 放入 KSL-1400G 箱式电阻炉在空气中以 1100 °C 煅烧 2 h, 加热完成后, 取出样品在冷凝台上迅速冷却至室温, 获得 $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Ho}^{3+}$ 、 Bi^{3+} 系列荧光粉。

表 1 不同摩尔分数的 Bi^{3+} 掺杂 $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Ho}^{3+}$ 荧光粉

Tab. 1 Bi^{3+} doped $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Ho}^{3+}$ phosphors at different doping concentrations

sample	Lu_2O_3	Ho^{3+}	Bi^{3+}
1	98.5%	1.5%	0%
2	98.5%	0%	1.5%
3	97.5%	1.5%	1.0%
4	97.0%	1.5%	1.5%
5	96.5%	1.5%	2.0%

2.2 荧光粉的表征

采用日本岛津 XRD-6100 型粉末衍射仪对荧光粉进行物相分析; 用英国爱丁堡 FLS920 稳态/瞬态荧光光谱仪测量荧光粉的激发光谱、发射光谱以及荧光寿命; 使用光谱仪外接 980 nm 激光器, 测量上转换发射光谱。进行以上表征分析时在观测光栅入口处根据实验需求放置适当的滤光片, 以消除光源杂散光和倍频峰的影响, 所用的仪器设备在实验前均进行了校正, 所有测量均在室温下进行。

3 结果与讨论

3.1 物相分析

图 1 为 $\text{Lu}_{1-x-y}\text{O}_3:x\%\text{Ho}^{3+}, y\%\text{Bi}^{3+}$ ($x=0, y=1.5$; $x=1.5, y$ 为 0, 1, 1.5, 2) 样品的 X 射线衍射 (XRD) 图谱。由图 1 可以看出, 各个衍射峰都与立方相 Lu_2O_3 晶体的标准卡片 (JCPDS#43-1021) 的衍射峰吻合得很好。这说明 Ho^{3+} 、 Bi^{3+} 的掺杂没有引

起基质材料 Lu_2O_3 立方晶相结构的改变。 Ho^{3+} ($r=0.0901\text{ nm}$)、 Bi^{3+} ($r=0.096\text{ nm}$) 的离子半径和 Lu^{3+} ($r=0.0861\text{ nm}$) 的离子半径接近, 所以 Ho^{3+} 和 Bi^{3+} 进入晶格能够取代基质中 Lu^{3+} 的晶格位置而不改变基质的晶体结构。

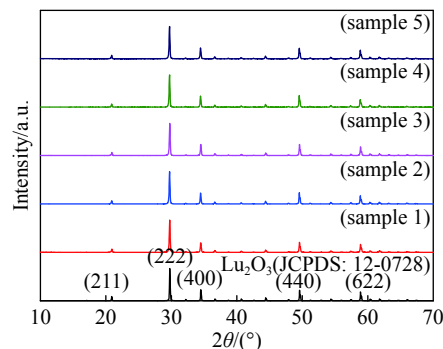


图 1 Ho^{3+} 、 Bi^{3+} 掺杂 Lu_2O_3 粉末 XRD

Fig. 1 XRD patterns of Ho^{3+} and Bi^{3+} doped Lu_2O_3 powders

3.2 $\text{Lu}_{1-x-y}\text{O}_3:x\%\text{Ho}^{3+}, y\%\text{Bi}^{3+}$ 荧光粉紫外可见光谱的发光性能

图 2 (彩图见期刊电子版) 是 $\text{Lu}_{98.5\%}\text{O}_3:1.5\%\text{Bi}^{3+}$ 及 $\text{Lu}_{98.5\%}\text{O}_3:1.5\%\text{Ho}^{3+}$ 样品的激发光谱和发射光谱。 $\text{Lu}_{98.5\%}\text{O}_3:1.5\%\text{Bi}^{3+}$ 和 $\text{Lu}_{98.5\%}\text{O}_3:1.5\%\text{Ho}^{3+}$ 的激发光谱 ($\lambda_{\text{em}}=491\text{ nm}$) 中, 200~300 nm 之间宽带为 Lu_2O_3 基质的吸收, 其中 322 nm 是 Bi^{3+} 的激发峰, 源于 $^1\text{S}_0 \rightarrow ^3\text{P}_1$ 跃迁; 其发射光谱 ($\lambda_{\text{ex}}=322\text{ nm}$) 中 490 nm 处的宽发射峰源于 Bi^{3+} 的 $^3\text{P}_1 \rightarrow ^1\text{S}_0$ 跃迁。 Ho^{3+} 的激发峰位于 361、390、415、448、456、464 nm, 分别对应 Ho^{3+} 的 $^5\text{I}_8$ 基态到 $^5\text{G}_2$ 、 $^5\text{G}_4$ 、 $^5\text{G}_5$ 、 $^5\text{F}_1$ 、 $^5\text{G}_6$ 、 $^3\text{K}_8$ 激发态之间的跃迁, 其发射光谱 ($\lambda_{\text{ex}}=448\text{ nm}$) 包含了 Ho^{3+} 的 540 nm ($^5\text{F}_4 \rightarrow ^5\text{I}_8$ 跃迁)、551 nm ($^5\text{S}_2 \rightarrow ^5\text{I}_8$ 跃迁) 和 667 nm ($^5\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8$ 跃迁) 发射峰。

通过比较 $\text{Lu}_{98.5\%}\text{O}_3:1.5\%\text{Bi}^{3+}$ 及 $\text{Lu}_{98.5\%}\text{O}_3:1.5\%\text{Ho}^{3+}$ 样品激发峰和发射峰的位置, 可以明显看到 490 nm 附近的 Bi^{3+} 的宽发射峰 (390~600 nm) 与 Ho^{3+} 的激发峰 (范围 360~500 nm) 以及 Ho^{3+} 的发射峰 (540 nm 和 551 nm) 有重叠。

图 3 (彩图见期刊电子版) 为合成 $\text{Lu}_{98.5\%}\text{O}_3:1.5\%\text{Ho}^{3+}, y\%\text{Bi}^{3+}$ ($y=0, 1, 1.5, 2$) 荧光粉的激发 ($\lambda_{\text{em}}=551\text{ nm}$) 和发射光谱 ($\lambda_{\text{ex}}=322\text{ nm}$)。551 nm 监测下, 随着 Bi^{3+} 掺杂浓度的增加, 322 nm 处 Bi^{3+} 的激发强度先增加后降低。这是由于随着 Bi^{3+} 掺杂浓度增加, 吸收了能量的 Bi^{3+} 数量增加, 获得的激发就增强, 但当 Bi^{3+} 掺杂过量时, 离子间的能量交叉

弛豫作用增加, 反而使得 Bi³⁺ 的吸收减弱。

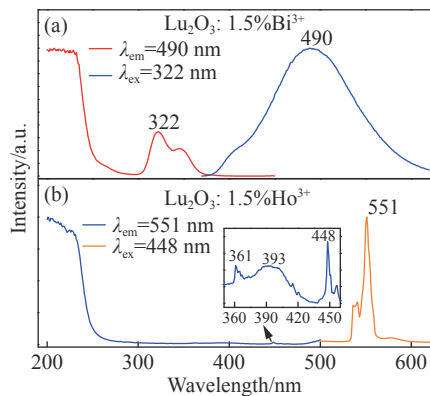


图 2 Lu_{98.5%}O₃:1.5%B³⁺ 和 Lu_{98.5%}O₃:1.5%Ho³⁺ 样品的激发和发射光谱

Fig. 2 Excitation and emission spectra of Lu_{98.5%}O₃:1.5%B³⁺ and Lu_{98.5%}O₃:1.5%Ho³⁺ phosphor samples

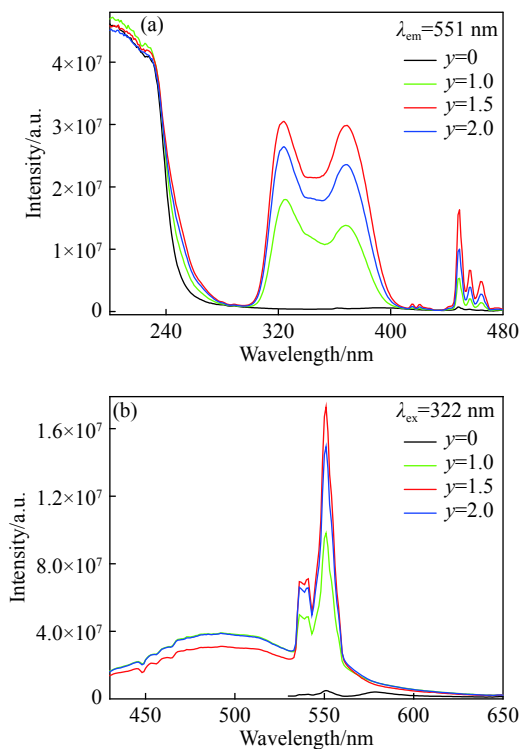


图 3 Lu_{98.5%-y}O₃:1.5%Ho³⁺, y%B³⁺ 样品的激发光谱 (a) 和发射光谱 (b)

Fig. 3 Excitation spectra (a) and emission spectrum (b) of Lu_{98.5%-y}O₃:1.5%Ho³⁺, y%B³⁺ samples

同时 448 nm 附近 Ho³⁺ 的激发强度先增加后降低。这是因为 Bi³⁺ 的宽发射峰(范围 390~600 nm) 与 Ho³⁺ 的激发峰 448 nm(范围 360~500 nm) 重叠, 故 Bi³⁺ 发射的能量将会传递给 Ho³⁺, 在 Ho³⁺ 离子浓度不变的情况下, Ho³⁺ 吸收能量的大小取决于 Bi³⁺ 传递给 Ho³⁺ 的能量。因此 448 nm 处 Ho³⁺

的激发峰峰强度先增加后降低。

随着 Bi³⁺ 掺杂浓度的增加, 322 nm 处 Bi³⁺ 的激发强度先增后减, 1.5%B³⁺ 掺杂时, Bi³⁺ 获得的激发及发射均最强, 且与 Lu_{98.5%}O₃:1.5%Ho³⁺ 样品相比, 所有掺杂了 Bi³⁺ 的样品在 551 nm 处的发光均明显提高。但在 440~540 nm 内, 掺杂 1% 和 2% 的 Bi³⁺ 样品的发射强度基本一致, 而掺杂 1.5%B³⁺ 样品在 491 nm 附近发光明显减弱, 同时在 540 nm 和 551 nm 处的 Ho³⁺ 发光增强, 这说明 Bi³⁺ 将吸收的能量部分传递给了 Ho³⁺。

图 4 为 Bi³⁺ 与 Ho³⁺ 的能级以及能量传递示意图。由前文可知, 具有 s² 电子组态的离子在紫外光区有很强的吸收带, s² 电子组态基态能级为 ¹S₀, sp 电子组态分裂为 ³P₀, ³P₁, ³P₂ 和 ¹P₁ 能级。根据自旋选择定则 ¹S₀ → ¹P₁ 为唯一的允许跃迁, 但基态 ¹S₀ 也可跃迁到激发态 ³P₁。这是因为自旋-轨道耦合过程中自旋的单态和三重态发生了混合, 因而使自旋选择定则不严格。由图 4 可见, Bi³⁺ 的 ³P₁ → ¹S₀ 跃迁的能量与 Ho³⁺ 的 ⁵S₂/⁵F₄ → ⁵I₈ 和 ⁵F₅ → ⁵I₈ 跃迁的能量相接近, Bi³⁺ 的发射能量和 Ho³⁺ 的发射能量出现重叠现象, 因此 Bi³⁺ 可以通过无辐射过程弛豫到基态 ¹S₀ 的过程中将其部分能量传递给 Ho³⁺, 使得 Ho³⁺ 的荧光增强。

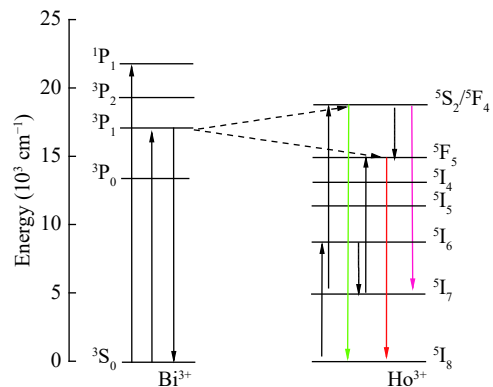


图 4 Bi³⁺ 与 Ho³⁺ 的能级以及能量传递示意图

Fig. 4 Schematic diagram of the energy levels and energy transfer of Bi³⁺ and Ho³⁺

3.3 Lu_{1-x-y}O₃:x%Ho³⁺, y%B³⁺ 荧光粉的上转换光谱

图 5 所示为红外激光 980 nm 激发下 Lu_{1-x-y}O₃:x%Ho³⁺, y%B³⁺ 荧光粉的上转换光谱, 并与 322 nm 激发下样品对应的发射光谱进行比较。其中, 图 5(a) 为分别在 322 nm 和 980 nm 激发下, Lu_{97%}O₃:1.5%Ho³⁺, 1.5%B³⁺ 发射光谱。实验结果表明,

980 nm 激发下所有样品均出现 551 nm 绿光发射以及 686 nm 处的红光发射。从图 5(b)来看, 980 nm 激发下的发光强度明显比 322 nm 激发下的发光要强。980nm 激发下, 1%Bi³⁺掺杂 Lu_{98.5%}O₃:1.5%Ho³⁺样品及 1.5%Bi³⁺掺杂 Lu_{98.5%}O₃:1.5%Ho³⁺样品, 2%Bi³⁺掺杂 Lu_{98.5%}O₃:1.5%Ho³⁺样品分别比 Lu_{98.5%}O₃:1.5%Ho³⁺样品在 551 nm 处发光增强 13.3 倍、16.8 倍、14.2 倍。而在 322 nm 激发下 490 nm 处 Bi³⁺的发射峰却在 980 nm 激发下出现了极大的增强, 在 322 nm 激发下几乎没有出现的红色发射峰 (687 nm) 在 980 nm 激发下也出现了, 在 686 nm 处的发光增强 1369.5 倍、2339.3 倍、1692.9 倍。

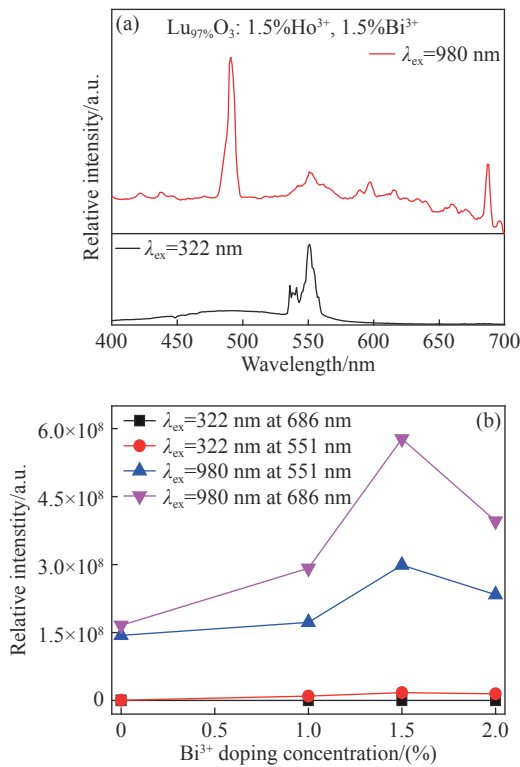


图 5 980 nm 及 322 nm 激发下 Lu_{1-x-y}O₃:x%Ho³⁺, y%Bi³⁺ 样品的发射光谱及强度变化

Fig. 5 Luminescence spectra and intensity changes of Lu_{1-x-y}O₃:x%Ho³⁺, y%Bi³⁺ samples at 980 nm and 322 nm excitation

本实验研究发现不同浓度 Bi³⁺掺杂 Lu₂O₃:Ho³⁺系列荧光粉在 980 nm 激发下的发光强度明显比 322 nm 激发下的发光要强, 能够更有效地实现黄绿光发射。这是因为在长波长光的激发下, 共掺 Bi³⁺能够更好地实现 Bi³⁺的敏化作用, 从而使发光产生增强。本实验发生的上转换机制与常规上转换机制不同之处在于: 传统使用 Yb³⁺作为敏化剂将能量传递给稀土离子, 使得稀土离子在

可见光区的发射能量增加。而本实验中 Bi³⁺替代 Yb³⁺在上转换过程中发挥了敏化作用。在近红外光激发下, Bi³⁺在 449 nm 处得到有效激发, 被激发的 Bi³⁺将能量传递给 Ho³⁺, 使得 Ho³⁺在可见光区的发射能量增加^[12]。

3.4 Bi³⁺、Ho³⁺能量传递及相互作用

在 λ=322 nm 激发下, 对 Lu_{98.5%-y}O₃:1.5%Ho³⁺, y%Bi³⁺荧光粉体中 Ho³⁺的⁵S₂能级的荧光寿命进行测试, 能级衰减曲线用双指数函数公式^[13-15]

$$I(t) = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2) \quad (1)$$

进行拟合。式(1)中, I 为任意时间的荧光强度, A_1 和 A_2 为拟合参数, τ_1 和 τ_2 为指数分量的衰减时间, 其中 τ_1 为快衰减时间, τ_2 为慢衰减时间。拟合曲线如图 6 所示。

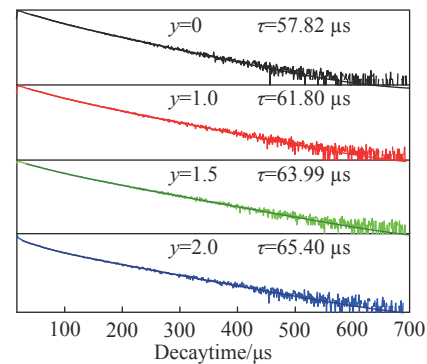


图 6 Lu_{98.5%-y}O₃:1.5%Ho³⁺, y%Bi³⁺荧光粉中 Ho³⁺的荧光衰减曲线

Fig. 6 Decay curves for the luminescence of Ho³⁺ in Lu_{98.5%-y}O₃:1.5%Ho³⁺, y%Bi³⁺ phosphors

由平均寿命计算公式^[16]

$$\tau = (A_1 \tau_1^2 + A_2 \tau_2^2) / (A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2) \quad (2)$$

计算得到 Lu_{98.5%-y}O₃:1.5%Ho³⁺, y%Bi³⁺样品中 Ho³⁺的荧光寿命。

Lu_{98.5%-y}O₃:1.5%Ho³⁺, y%Bi³⁺ (y=0, 1, 1.5, 2) 荧光粉体中 Ho³⁺的荧光寿命依次为 57.82, 61.80, 63.99, 65.40 μs, Ho³⁺的荧光寿命在随着 Bi³⁺掺杂浓度的增加而逐渐延长, 这表明 Bi³⁺将能量传递给了 Ho³⁺, 从而延长了 Ho³⁺的⁵S₂能级寿命。

激子能级寿命取决于电子的辐射跃迁速率 W_R 和无辐射跃迁速率 W_{NR} , 即:

$$\tau = \frac{1}{W_R + W_{NR}} \quad (3)$$

其中, W_R 与晶场密切相关, 受发光中心离子周围

晶格和配位数的影响较大;而 W_{NR} 受温度的影响较大。从式(3)可知:若寿命增加,则 W_R 和 W_{NR} 的总和减小。另一方面发光的荧光强度可由式(4)决定:

$$I \propto \frac{W_R}{W_R + W_{NR}} \quad (4)$$

根据实验结果可知:随着 Bi³⁺掺杂浓度的增加,荧光粉的发光强度随之增强,而激子寿命也在随之延长,反映出电子的辐射跃迁速率 W_{NR} 在逐渐减小。由此可知,辐射复合速率随 Bi³⁺掺杂浓度的增加而逐渐减小。

稀土离子间的能量传递一般为再吸收辐射能量传递和无辐射共振能量传递^[17]。其中,共振能量传递通常有两种传递方式:一种为交换相互作用,另一种为电多极相互作用^[18-21]。交换相互作用通常发生在禁带跃迁中,如果能量传递由交换作用引起,则要求敏化剂和激活剂之间的临界距离小于 0.5 nm^[22-23]。对 Lu_{0.985-y}O₃:1.5%Ho³⁺,y%Bi³⁺样品, Bi³⁺/Ho³⁺在 Lu₂O₃ 基质中发生浓度猝灭的临界距离可由 Blasse 提出的浓度猝灭公式^[24-27]计算:

$$R_c = 2 \left(\frac{3V}{4\pi X_c N} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (5)$$

式(5)中, R_c 为 Bi³⁺到 Ho³⁺能量传递的临界距离, V 为晶胞体积, X_c 是临界浓度, N 为晶胞中可被激活剂离子占据的晶格配位数。对于 Lu₂O₃ 基质, $V=1.12262 \text{ nm}^3$, $N=6$ 。在 Lu_{0.985-y}O₃:1.5%Ho³⁺, y%Bi³⁺样品中,临界浓度 X_c 为 1.5%。将以上数值代入式(5)中,计算得能量传递临界距离 $R_c=2.979 \text{ nm}>0.5 \text{ nm}$ 。因此, Bi³⁺→Ho³⁺之间的能量传递不是短距离的交换作用,而是以电多极交换作用方式进行。根据 Dexter 能量传递理论和 Reisfeld 近似值法, Bi³⁺→Ho³⁺之间的能量传递类型可由式^[28-30](6)计算:

$$\frac{\eta_{s_0}}{\eta_s} \propto C^{\frac{n}{3}} \quad (6)$$

式(6)中 η_{s_0} 和 η_s 分别表示有无 Bi³⁺离子掺杂时荧光粉的量子效率, C 为掺杂浓度, n 为多极相互作用的特征系数, $n=6, 8, 10$ 分别对应偶极-偶极、偶极-四极、四极-四极相互作用。而 $\frac{\eta_{s_0}}{\eta_s}$ 的比值近似

等于荧光积分强度 $\frac{I_{s_0}}{I_s}$ (I_{s_0} 表示无 Bi³⁺离子掺杂时荧光粉的发射强度, I_s 表示 Bi³⁺、Ho³⁺共掺杂时荧光粉的发射强度)的比值,即得到^[31]:

$$\frac{I_{s_0}}{I_s} \propto C^{\frac{n}{3}} \quad (7)$$

根据式(7)计算, I_{s_0}/I_s 与 $C^{n/3}$ 的关系如图 7 所示, R^2 为相关系数。从图 7 中可以看出,当 $n=8$ 时, I_{s_0}/I_s 与 $C^{n/3}$ 间的线性关系最好,表明在 Lu₂O₃ 基质中, Bi³⁺与 Ho³⁺之间的能量传递是通过多极相互作用中的偶极-四极相互作用来实现的。

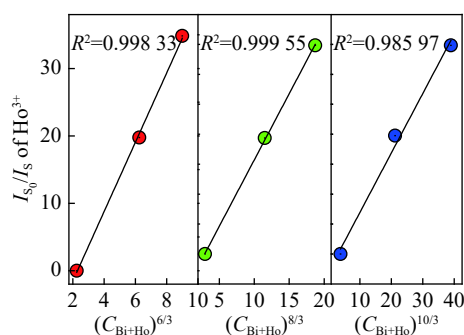


图 7 Lu_{0.985-y}O₃:1.5%Ho³⁺,y%Bi³⁺荧光粉中 Ho³⁺的 I_{s_0}/I_s 与 $(C_{Bi}+C_{Ho})^{6/3}$, $(C_{Bi}+C_{Ho})^{8/3}$ 和 $(C_{Bi}+C_{Ho})^{10/3}$ 关系曲线
Fig. 7 Dependence I_{s_0}/I_s of Ho³⁺ on $(C_{Bi}+C_{Ho})^{6/3}$, $(C_{Bi}+C_{Ho})^{8/3}$ and $(C_{Bi}+C_{Ho})^{10/3}$ in Lu_{0.985-y}O₃:1.5%Ho³⁺, y%Bi³⁺ phosphor

4 结 论

本文采用高温固相法制备了不同浓度的 Bi³⁺掺杂 Lu₂O₃:Ho³⁺荧光粉,并对合成粉体微结构、发光性质及能级寿命进行了研究。研究表明: Bi³⁺掺杂对 Lu₂O₃ 立方相的主要结构基本无影响。在 322 nm 激发下, Lu₂O₃:Ho³⁺, Bi³⁺荧光粉在 551 nm 处 Ho³⁺的发射强度随着 Bi³⁺掺杂浓度的增加而增强, 490 nm 处 Bi³⁺的发射强度在逐渐降低,当 Bi³⁺掺杂浓度为 1.5% 时, Bi³⁺对 Ho³⁺的能量传递最有效,发光强度比单掺 Ho³⁺高 34.8 倍。在 980 nm 激发下的发光强度明显比 322 nm 激发下的发光强。980 nm 激发下, 1%Bi³⁺掺杂、1.5%Bi³⁺掺杂、2%Bi³⁺掺杂 Lu_{0.985}O₃:1.5%Ho³⁺样品在 551 nm 处发光比在 322 nm 激发下分别增强了 13.3 倍、16.8 倍、14.2 倍,在 322 nm 激发下几乎没有出现的红色发射峰,在 980 nm 激发下却出现了极大的增强,通过对比,在 686 nm 处的发光分别增强了

1369.5 倍、2339.3 倍、1692.9 倍。通过计算得到 Bi³⁺和 Ho³⁺之间的能量传递临界距离为 2.979 nm, 分析得到 Bi³⁺与 Ho³⁺之间的能量传递是通过偶极-四极相互作用实现的。

参考文献:

- [1] 贾玉涛. 稀土离子 Ho³⁺掺杂氧化物上转换光致发光的研究[D]. 苏州: 苏州大学, 2010.
JIA Y T. Study on up-conversion photo luminescence of rare earth ions Ho³⁺ doped oxides[D]. Suzhou: Soochow University, 2010. (in Chinese)
- [2] FENG L, WU Y S. Optical transitions of Ho³⁺ in oxyfluoride glasses and upconversion luminescence of Ho³⁺/Yb³⁺ - codoped oxyfluoride glasses[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2015, 142: 232-238.
- [3] BHARGAVI K, RAO M S, SUDARSAN V, *et al.*. Influence of Al³⁺ ions on self up-conversion in Ho³⁺ doped lead silicate glasses[J]. *Optical Materials*, 2014, 36(7): 1189-1196.
- [4] SURESH B, ZHYDACHEVSKII Y, BRIK M G, *et al.*. Amplification of green emission of Ho³⁺ ions in lead silicate glasses by sensitizing with Bi³⁺ ions[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 683: 114-122.
- [5] 李新跃, 邓建国, 刘东亮. 氧化物掺杂稀土的上转换材料研究进展[J]. 信阳师范学院学报: 自然科学版, 2011, 24(3): 414-420.
LI X Y, DENG J G, LIU D L. Research progress of upconversion materials of oxide matrix with doped rare earths[J]. *Journal of Xinyang Normal University: Natural Science Edition*, 2011, 24(3): 414-420. (in Chinese)
- [6] 李佳钰. Bi³⁺和几种稀土离子掺杂新型发光材料的合成及性质研究[D]. 沈阳: 沈阳师范大学, 2018.
LI J Y. Study of the synthesis and luminescent properties of Bi³⁺ and several rare earth ions doped new optical materials[D]. Shenyang: Shenyang Normal University, 2018. (in Chinese).
- [7] 郭如旺, 郭常新. Lu₂O₃: Bi³⁺粉末晶体发光性能的研究[J]. *中国稀土学报*, 2007, 25(5): 533-539.
GUO R W, GUO CH X. Luminescent properties of nano- and submicron-crystal Lu₂O₃: Bi³⁺[J]. *Journal of the Chinese Rare Earth Society*, 2007, 25(5): 533-539. (in Chinese)
- [8] RAO T K V, KAMAL C S, SAMUEL T, *et al.*. Color tunable luminescence from LaAlO₃: Bi³⁺, Ho³⁺ doped phosphors for field emission displays[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2017, 29(2): 1011-1017.
- [9] XUE J P, WANG X F, JEONG J H, *et al.*. Spectral and energy transfer in Bi³⁺-Reⁿ⁺ (n = 2, 3, 4) co-doped phosphors: extended optical applications[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2018, 20(17): 11516-11541.
- [10] ZENG L W, LIU Y, LIN B H, *et al.*. Rational design of Bi³⁺/Ln³⁺: GdVO₄ (Ln=Eu, Sm, Dy, Ho) nanophosphor: synthesis, characterization and color-tunable property[J]. *Optical Materials*, 2018, 77: 204-210.
- [11] 赵海琴, 王林香, 度娟, 等. Li⁺/Bi³⁺掺杂Lu₂O₃: Ho³⁺荧光粉的制备及其发光特性[J]. 激光与光电子学进展, 2018, 55(8): 081602.
ZHAO H Q, WANG L X, TUO J, *et al.*. Preparation and luminescent properties of Li⁺/Bi³⁺ co-doped Lu₂O₃: Ho³⁺ phosphors[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2018, 55(8): 081602. (in Chinese)
- [12] 肖全兰, 孟建新, 谢丽娟, 等. Bi³⁺掺杂对YVO₄: Yb³⁺近红外发光的敏化作用[J]. *物理化学学报*, 2011, 27(10): 2427-2431.
XIAO Q L, MENG J X, XIE L J, *et al.*. Near-infrared luminescence enhancement by co-doped Bi³⁺ in YVO₄: Yb³⁺[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2011, 27(10): 2427-2431. (in Chinese)
- [13] KHAN W, ZHOU L LIANG, *et al.*. Luminescence enhancement and energy transfers of Ce³⁺ and Sm³⁺ in CaSrSiO₄ phosphor[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, 6(28): 7612-7618.
- [14] TAO ZH X, TSUBOI T, HUANG Y L, *et al.*. Photoluminescence properties of Eu³⁺-doped glaserite-type orthovanadates CsK₂Gd[VO₄]₂[J]. *Inorganic Chemistry*, 2014, 53(8): 4161-4168.
- [15] XIA ZH G, MIAO SH H, CHEN M Y, *et al.*. Structure, crystallographic sites, and tunable luminescence properties of Eu²⁺ and Ce³⁺/Li⁺-activated Ca_{1.65}Sr_{0.35}SiO₄ phosphors[J]. *Inorganic Chemistry*, 2015, 54(16): 7684-7691.
- [16] GUO Q, WANG Q, JIANG L, *et al.*. A novel apatite, Lu₅(SiO₄)₃N: (Ce, Tb), phosphor material: synthesis, structure and applications for NUV-LEDs[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, 18(23): 15545-15554.
- [17] 胡莲莲, 艾尔肯·斯地克, 万英, 等. Dy³⁺、Tm³⁺共掺杂Ca₂MgSi₂O₇的发光特性[J]. *发光学报*, 2018, 39(7): 948-954.
HU L L, AIERKEN S, WAN Y, *et al.*. Luminescent properties of Dy³⁺, Tm³⁺ co-doped Ca₂MgSi₂O₇[J]. *Chinese Journal*

- of Luminescence*, 2018, 39(7): 948-954. (in Chinese)
- [18] DEXTER D L, SCHULMAN J H. Theory of concentration quenching in inorganic phosphors[J]. *Journal of Chemical Physics*, 1954, 22(6): 1063-1070.
- [19] ZHOU H P, JIN Y, JIANG M S, *et al.*. A single-phased tunable emission phosphor MgY₂Si₃O₁₀: Eu³⁺, Bi³⁺ with efficient energy transfer for white LEDs[J]. *Dalton Transactions*, 2015, 44(3): 1102-1109.
- [20] 杨国辉, 陈凯, 王小军, 等. 基质组成变化及电荷补偿对NaM₄(VO₄)₃: Eu³⁺(M=Mg, Ca)荧光性能的调控[J]. *发光学报*, 2019, 40(6): 725-734.
- YANG G H, CHEN K, WANG X J, *et al.*. Controlling emissions of NaM₄(VO₄)₃: Eu³⁺(M=Mg, Ca) phosphor by adjusting base composition and charge compensation[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2019, 40(6): 725-734. (in Chinese)
- [21] 糜万鑫, 曹丽丽, 楚司祺, 等. 绿色荧光粉Sr₃P₄O₁₃: Ce³⁺, Tb³⁺的发光特性及Ce³⁺→Tb³⁺能量传递机理[J]. *光学学报*, 2019, 39(8): 0816002.
- MI W X, CAO L L, CHU S Q, *et al.*. Luminescence properties and energy transfer mechanism of Sr₃P₄O₁₃: Ce³⁺, Tb³⁺ green phosphors[J]. *Acta Optica Sinica*, 2019, 39(8): 0816002. (in Chinese)
- [22] 于汀, 高明燕, 宋岩, 等. Dy³⁺, Eu³⁺共掺的LiGd(MoO₄)₂单一相荧光粉的合成、发光及能量传递[J]. *无机化学学报*, 2018, 34(5): 857-863.
- YU T, GAO M Y, SONG Y, *et al.*. Synthesis, luminescence and energy transfer of Dy³⁺ and Eu³⁺ co-doped LiGd(MoO₄)₂ single-phase phosphors[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2018, 34(5): 857-863. (in Chinese)
- [23] 苏小娜, 万英, 周芷萱, 等. Na₂CaSiO₄: Sm³⁺, Eu³⁺荧光粉的发光特性和能量传递[J]. *物理学报*, 2017, 66(23): 230701.
- SU X N, WAN Y, ZHOU ZH X, *et al.*. Luminescence properties and energy transfer of Na₂CaSiO₄: Sm³⁺, Eu³⁺ phosphor[J]. *Acta Physica Sinica*, 2017, 66(23): 230701. (in Chinese)
- [24] BLASSE G. Energy transfer in oxidic phosphors[J]. *Physics Letters A*, 1968, 28(6): 444-445.
- [25] XIE A, YUAN X M, SHI Y, *et al.*. Photoluminescence characteristics of energy transfer between Eu³⁺ and Bi³⁺ in LiEu_{1-x}Bi_x(WO₄)_{0.5}(MoO₄)_{1.5}[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2009, 92(10): 2254-2258.
- [26] 陈彩花, 杨国辉, 梁利芳, 等. 溶胶凝胶法合成CaYAlO₄: Mn⁴⁺红色荧光粉及其荧光性能研究[J]. *发光学报*, 2017, 38(5): 567-573.
- CHEN C H, YANG G H, LIANG L F, *et al.*. Luminescent properties of CaYAlO₄: Mn⁴⁺ red phosphors prepared by sol-gel method[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2017, 38(5): 567-573. (in Chinese)
- [27] ZHANG Y, GONG W T, YU J J, *et al.*. Multi-color luminescence properties and energy transfer behaviour in host-sensitized CaWO₄: Tb³⁺, Eu³⁺ phosphors[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(37): 30886-30894.
- [28] REISFELD R, LIEBLICH-SOFFER N. Energy transfer from UO₂²⁺ to Sm³⁺ in phosphate glass[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1979, 28(3): 391-395.
- [29] HUANG C H, CHEN T M. A novel single-composition trichromatic white-light Ca₃Y(GaO)₃(BO₃)₄: Ce³⁺, Mn²⁺, Tb³⁺ phosphor for UV-light emitting diodes[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(5): 2349-2355.
- [30] JHA K, JAYASIMHADRI M. Effective sensitization of Eu³⁺ and energy transfer in Sm³⁺/Eu³⁺ co-doped ZPBT glasses for CuPc based solar cell and w-LED applications[J]. *Journal of Luminescence*, 2018, 194: 102-107.
- [31] PAULOSE P I, JOSE G, THOMAS V, *et al.*. Sensitized fluorescence of Ce³⁺/Mn²⁺ system in phosphate glass[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2003, 64(5): 841-846.

作者简介:



赵海琴(1995—), 女, 甘肃金昌人, 硕士, 2020年于新疆师范大学获得硕士学位, 主要从事纳米发光材料的制备及其性能研究。E-mail: zhq0928@mail.ustc.edu.cn



王林香(1979—), 女, 甘肃秦安人, 博士, 副教授, 2010年于中国科学技术大学获得博士学位, 主要研究纳米发光材料。E-mail: wanglinxiang23@126.com